

УДК 622.778

## ФЛОТАЦИЯ МИНЕРАЛОВ ЗОЛОТА ПЕРСПЕКТИВНЫМИ СОБИРАТЕЛЯМИ ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ



**П. М. СОЛОЖЕНКИН**,  
главный научный сотрудник, проф., д-р техн.  
наук, академик АН Республики Таджикистан,  
solozhenkin@mail.ru,  
Институт проблем комплексного освоения  
недр им. академика Н. В. Мельникова РАН,  
Москва, Россия

### Введение

Закрепление собирателей на сульфидных минералах можно рассматривать как процесс образования поверхностных координационных соединений. Такой подход позволяет использовать существующие в химии этих соединений закономерности взаимодействия реагентов с катионами металлов в растворе для прогнозирования хода обогатительного процесса с минералами, содержащими те же катионы [1].

В технической литературе недостаточно освещаются теоретические вопросы флотации комплексов золота с различными собирателями [2–8]. Также недостаточно уделяется внимание строению и составу собирателей и факторам, влияющим на взаимодействие с минералами и на эффект гидрофобизации.

И. А. Каковский выполнил большой объем исследований по изучению произведения растворимости комплексов золота и цветных металлов с различными собирателями [9]. Им убедительно показано, что между углеводородными цепями (УВЦ) возникает дисперсионное притяжение, энергия которого возрастает с увеличением длины УВЦ собирателя.

Современные физико-химические методы, в частности современная компьютерная химия и молекулярное моделирование, позволяют для комплексов золота с собирателями (различными лигандами) получить ряд новых сведений. Поэтому молекулярное моделирование широко используется при дизайне процессов обогащения руд [10–15].

Для установления флотационной способности реагента предложено использовать прогнозно оцениваемую активность собирателя (ПОАС) [10, 11]. ПОАС для комплексов золота с различными собирателями сравнивали с величиной ПОАС комплекса золота с бутиловой ксантогеновой кислотой в качестве собирателя. Чем меньше величина ПОАС, тем более предпочтительно взаимодействие собирателя с кластером минерала (металла). Перспективными реагентами можно считать те органические со-

*Исследованы комплексы золота с рядом органических соединений. Определена прогнозно оцениваемая активность собирателей (ПОАС). На основании величины ПОАС выбраны перспективные реагенты для флотации золота.*

**Ключевые слова:** молекулярное моделирование, комплексы, минералы золота, сульфидрильные собиратели, прогноз активности собирателя.

**DOI:** 10.17580/gzh.2017.11.17

единения, которые обладают меньшим ПОАС по сравнению с ПОАС комплекса металла с бутиловым ксантогенатом.

### Методика и результаты исследования

Построения объемных моделей минералов и реагентов (композитов) и их комплексов реализованы в программе ChemBioDraw Ultra 12.0. специализированного комплекса ChemOffice Combridge Soft. Создание 3D-моделей объектов изучения осуществляли программой ChemBio 3D; структуры моделей минимизировали при использовании молекулярной механики MM 2 и сохраняли с расширением тор.

Для представления процесса докинга (помещения) собирателя и создания моделей комплекса автор данной статьи предложил донорно-акцепторную связь показывать в виде стрелки к атому водорода собирателя или реакции присоединения [13] программой ChemBioDraw Ultra 12.0.

Созданный комплекс уже трансформировали программой ChemBio3D Ultra 12.0. в виде соответствующей 3D-модели для получения необходимых данных MOPAC 2016 в вакууме выходным файлом Gaussian программы MOPAC 2016. Отдельные структуры кластеров были рассчитаны методом B3LYP в базисе 6-31G(d, p) программы Gaussian, а также программами GAUSSIAN и GaussView.

Расчет же основных физико-химических параметров минералов, реагентов осуществляли методом PM 7 с помощью программного модуля MOPAC 2016 с использованием файлов типа ARC и Gaussian Output. Последний выводит файл расчета основных термодинамических свойств молекулы (комплекса).

Прогнозно оцениваемую активность собирателя, характеризующую взаимодействие собирателя с атомом кластера минерала, определяли в виде разницы общей энергии комплекса и суммы энергии кластера и энергии собирателя по выражению:

$$\Delta E = E_{\text{комплекса}} - (E_{\text{кластера}} + E_{\text{собирателя}}), \text{ эВ.}$$

Предварительно получали сведения об энергии компонентов комплекса (молекулы).

В работе наряду с распространенными собирателями исследовали в качестве различных перспективных соединений следующие флотореагенты: тионалид, пурин, ацетат натрия, диэтиламиноксантогенат и дибутиламиноксантогенат натрия, фосфинодитионовая кислота, фосфородитиоат, фенилфосфинодитионовая кислота и др.

В процессе моделирования изучались комплексы золота (I, III) с соединениями фосфора (V), с гетероатомами S и N, а также смешанные комплексы золота (III). Для всех видов соединений определяли значения ПОАС.

В первом виде соединений (рис. 1) установлено, что ПОАС для комплекса золота с бидендатной связью с фосфородитиоатом больше, чем у аналогичного комплекса с фосфинодитионовой кислотой.

На следующем этапе изучали реагенты, которые в своей структуре имеют одновременно два гетероатома типа N и S. В литературе практически нет сведений об их активности в реакциях образования комплексов благородных и цветных металлов. Получить отдельные комплексы золота для таких соединений довольно трудно, пока нет данных для таких комплексов. Компьютерная технология и химические программы позволяют разрешить эту проблему. Объектом исследований являлись золото (I, III) и минералы золота  $Au_2S_3$ ,  $Au_2Te_3$ ,  $Au_2S$  и  $AuAsS$ . К атому Au минерала присоединяли реагенты (или к атому N или S последовательно или одновременно два атома Au).

В работе исследовали соединения с гетероатомами S и N пурина (рис. 2) и тионалида.

Расчеты показали, что ПОАС комплексов Au, присоединенных к атому N, больше, чем для комплексов Au при присоединении к атому S. В случае блокирования атома S неизбежными катионами, присутствующими в пульпе, золото будет взаимодействовать с атомом N. В этом случае извлечение металла должно снизиться, а селективность процесса флотации возрасти. Установлено также, что общая энергия комплекса при связи Au через атом N пурина меньше, чем при связи через атом S. При этом заряд золота больше почти в 10 (9,88) раз.

В технической литературе механизму взаимодействия смеси реагентов с минералами золота уделяется достаточно внимания [16–18]. В данном исследовании были изучены модели смешанных комплексов атомов золота (III) различного типа. Использование смеси реагентов БутилКх и диизобутилдитиофосфата при переработке золотосодержащей руды позволило получить отвалы по золоту хвосты и отказаться от второй стадии цианирования [12].

В целом смесь реагентов резко снижает величину ПОАС, что положительно сказывается на флотации руд. Например, в качестве дополнительного собирателя при флотации руд, содержащих благородные металлы, вводили (тиоксинато) ацетат натрия. Способ позволил повысить извлечение золота на 9,4 % и серебра на 6,1 %.

Установлено, что энергия связи аниона собирателя с кристаллической решеткой минерала золота зависит только от природы

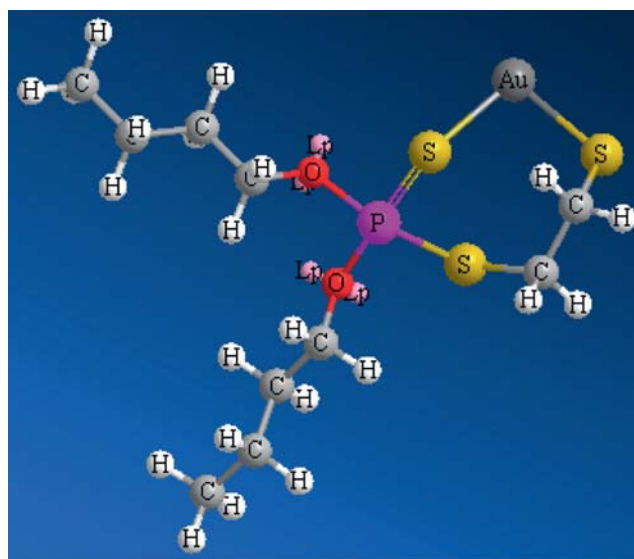


Рис. 1. 3D-модель золота (I) с фосфородитиоатомом

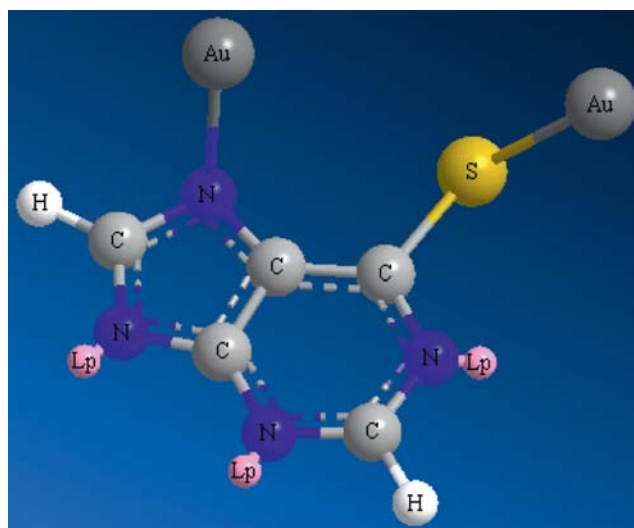


Рис. 2. 3D-модель золота с атомами N, S пурина

последнего и от состава и структуры солидофильной группы ксантогената и не зависит от длины углеводородной цепи реагента, а свободная энергия поверхности возрастает. Длина углеводородного радикала существенно влияет на общую энергию, но не влияет на величину ПОАС.

Так как энергия связи солидофильной группы ксантогената с кристаллической решеткой минерала (золота) практически не изменяется при увеличении длины углеводородной цепи реагента, то эффективность гидрофобизирующего действия собирателей-гомологов зависит только от свойств и особенностей углеводородной цепи этих реагентов. Показатели  $He-1,4$  ВДВ и  $1,4$  ВДВ изменяются при длине углеводородной цепи собирателя в связи с возрастанием дисперсионного притяжения цепей в слое. Гидрофобизирующее действие собирателя определяется способностью разрушать гидратные слои вокруг минеральной частицы, а величина вандерваальсова взаимодей-

ствия может рассматриваться как критерий селективности реагента.

На основании вычисления величин ПОАС для различных комплексов Au можно классифицировать полученные результаты на три основные группы: до  $-3$ ; до  $-5$ ; менее  $-5$  эВ. Ряд исследованных соединений имеет ПОАС меньше, чем у бутилового ксантогената.

Наиболее перспективными соединениями, которые можно рекомендовать для практики, необходимо считать: дибутиламиноэтилксантогенат ( $C_4H_9)_2NCH_2CH_2OCSSNa$ ); O, O-бис (2-(дибутиламино)этил) S-H фосфородитиоат; O, O-(дибутил S-(2-меркаптоэтил)фосфородитиоат ( $C_4H_9O)_2PSSCH_2CH_2SH$ ). У этих соединений значительная величина 1,4 ВДВ (вандерваальсова) взаимодействия.

## Заключение

Созданы теоретические основы построения 3D-молекулярных моделей для атомов золота и перспективных соединений, осуществлено их компьютерное моделирование. Определены заряды отдельных атомов комплексов золота, значения диполя, энергия орбиталей, заселенность электронами *s*-, *p*-, *d*-орбиталей. Установлена энергия кластеров минералов и флотационных комплексов. Осуществлена прогнозная оценка активности наиболее эффективных собирателей с позиции роста извлечения золота из руд.

## Библиографический список

См. англ. блок. [ГХ](#)

«GORNYI ZHURNAL», 2017, № 11, pp. 94–96  
DOI: 10.17580/gzh.2017.11.17

### Flotation of gold minerals by promising collecting agents based on molecular modeling data

#### Information about author

P. M. Solozhenkin<sup>1</sup>, Chief Researcher, Doctor of Engineering Sciences, solozhenkin@mail.ru

<sup>1</sup> Institute of Integrated Mineral Development – IPKON, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

#### Abstract

The article reveals the efficiency of using computer technologies and chemical programs for investigating gold aggregates and gold flotation. Thus study is prepared using MOPAC 2016 program.

The theoretical frameworks is constructed for 3D molecular modeling for Au, Au-containing minerals of the type of  $Au_2S_3$ ,  $Au_2Te_3$ ,  $Au_2S$  and  $AuAsS$  and promising compounds of phosphorus (V).

The procedure is proposed for creating flotation aggregates, including the cluster of a mineral and sulfhydryl collectors connected with the Au-containing minerals. This for the first time allows generating an aggregate similar to the collector and mineral aggregation during real-time flotation.

The author has determined the charges of some atoms of gold aggregates, values of dipoles, energy of orbitals, occupancy of *s*, *p*, *d* orbitals with electrons and energy of mineral clusters and flotation aggregates.

Some organic aggregates with phosphorus (V) and heteroatoms S, N and O attached to the atom of gold in clusters of gold-containing minerals (docking process) is studied. For the new aggregates, including mixed aggregates, the predictive estimate of activity of efficient collectors (PEAEC) is obtained. The application of mixed agents of butyl xanthate and diisobutyl diithiophosphate to gold-bearing ore processing allows for gold-containing tailings to be produced without the second stage of cyanidation.

The scope of the studies embraces agents the structure of which contains simultaneously two heteroatoms M and S. Au atom was sequentially bonded with N or S atom, or two atoms AU were concurrently bonded to N and S; then, the bonding energy was determined.

It has for the first time been experimentally proved that the bonding energy in functional group of xanthate and mineral cluster metal (gold) is unaltered under the elongation of the hydrocarbon chain of the reagent. Hydrophobic efficiency of the collecting agents of homologs only depends on properties and characteristics of the hydrocarbon chain of these reagents—sum of  $H_e-1.4$  van der Waals interaction and 1.4 van der Waals interaction.

For some Au aggregates, it is found that electrons can transfer backward, from metal to ligand. This strengthens bonding and reduces extra high negative charge of gold atom.

Based on the value of PEAEC, the promising agents are selected for gold flotation toward enhanced gold recovery from ore.

**Keywords:** molecular modeling, aggregates, gold-containing minerals, sulfhydryl collectors, predictive estimate of activity of efficient collectors (PEAEC), MOPAC 2016.

#### References

1. Ryabov V. I., Shipeta E. D. Dialkylidithiophosphates surface activity and hydrophobic properties

effects upon copper arsenic-containing ores flotation. *Obogashchenie Rud.* 2016. No. 4. pp. 29–34. DOI: 10.17580/or.2016.04.05

2. Meretukov M. A. Gold: chemistry, mineralogy, metallurgy. Moscow : “Ore and Metals” Publishing House, 2008. 528 p.

3. Zakharov B. A., Meretukov M. A. Gold : refractory ores. Moscow : “Ore and Metals” Publishing House, 2013. 451 p.

4. Bekturganov N. S., Tusupbaev N. K., Erzhanova Zh. A., Bilyalova S. M., Esengaziev A. M. et al. Application of new collectors during the flotation of gold-bearing ores of Balazhal deposit. *Progressive methods of concentration and complex processing of natural and technogenic mineral raw materials : materials of international meeting.* Karaganda : LLC “Arko”, 2014. pp. 253–255.

5. Getman V. V., Gapchich A. O. About the prospects of use of dithiophosphinates as gold collectors during the flotation of gold-bearing arsenopyrite ores. *Progressive methods of concentration and complex processing of natural and technogenic mineral raw materials : materials of international meeting.* Karaganda : LLC “Arko”, 2014. pp. 183–186.

6. Bocharov V. A., Ignatkina V. A., Alekseychuk D. A. New scientific approaches to the selection of tracks sulfhydryl collectors, their mechanism of action and justification of the conditions of selective flotation of sulfide minerals. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten.* 2013. No. 10. pp. 59–66.

7. Meretukov M. A., Sanakulov K. S., Zimin A. V., Arustamyan M. A. Gold: chemistry for metallurgists and dressers. Moscow : “Ore and Metals” Publishing House, 2014. 412 p.

8. Sovmen V. K., Guskov V. N., Belyy F. V., Kuzina Z. P., Drozdov S. V. et al. Processing of gold-bearing ores using bacterial oxidation in the conditions of the Far North. Novosibirsk : Nauka, 2007. 144 p

9. Physical and chemical basis of flotation theory. Ed.: B. N. Laskorin, L. D. Plaksin. Moscow : Nauka, 1983. 264 p.

10. Rai B., Sabne M., Pradip P. K. Computer-Aided design and optimization of industrial flotation circuits. *Proceedings of the XXVII International Mineral Processing Congress – IMPC 2014.* Santiago, 2014.

11. Chuanyao Sun, Fayu He, Guiye Wu, Longli Liu, Ming-an Wei. Computer-based study on QSAR of small molecule depressors for chalcopyrite. *Proceedings of the XXVII International Mineral Processing Congress – IMPC 2014.* Santiago, 2014.

12. Pshennikov A., Nehoroshev N., Voyloshnikova N., Solozhenkin P. The use of molecular modeling for process development of Au-Bi-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ores. *Proceedings of the XXVII International Mineral Processing Congress – IMPC 2014.* Santiago, 2014.

13. Solozhenkin P. M. Development of principles of the choice of reagents for flotation of antimony and bismuth minerals. *Doklady Akademii nauk.* 2016. Vol. 466, No. 5. pp. 559–562.

14. Solozhenkin Peter M., Solozhenkin Igor P., Ibragimova Olga I. Forecasting perspective reagents of flotation on basis skринing of chemical compounds. *Proceeding of the XXVIII International Mineral Processing Congress.* Quebec, 2016.

15. Hans-Dieter Holtje, Wolfgang Sippl, Didier Rognan, Gerd Folkers. Molecular Modeling: Basic Principles and Applications. Translated from English. Second edition. Moscow : Binom. Laboratoriya znaniy, 2013. 319 p.

16. Kayumov A. A., Ignatkina V. A., Bocharov V. A. Results study of flotation properties mono-mineral fractions of sulfides non-ferrous metals with using a variety of sulfhydryl collectors with different molecular structure. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten.* 2016. No. 11. pp. 226–237.

17. McFadzean B., Castelyn D. G., O'Connor C. T. The effect of mixed thiol collectors on the flotation of galena. *Minerals Engineering.* 2012. Vol. 36-38. pp. 211–218.

18. McFadzean B., Mhlanga S. S., O'Connor C. T. The effect of thiol collector mixtures on the flotation of pyrite and galena. *Minerals Engineering.* 2013. Vol. 50-51. pp. 121–129.